

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-33771

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)2月13日

C 23 C 16/30  
16/486554-4K  
6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 アモルファス膜の製造方法

⑭ 特 願 昭60-171588

⑮ 出 願 昭60(1985)8月2日

⑯ 発 明 者	白 玖	久 雄	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発 明 者	中 嶋	行 雄	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発 明 者	渡 邊	金 雄	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発 明 者	松 岡	継 文	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 出 願 人	三洋電機株式会社			守口市京阪本通2丁目18番地
⑱ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣			外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 アモルファス膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 光エネルギーにより反応室内に導入される反応ガスを分解して、前記反応室内の支持体上にアモルファス膜を形成するアモルファス膜の製造方法であって、前記反応ガスは、シリコン元素と水素元素とを少なくとも同時に含む水素化シリコン化合物ガスと、ゲルマニウム元素とフッ素元素とを少なくとも同時に含むフッ素化ゲルマニウム化合物ガスと、を含むことを特徴としたアモルファス膜の製造方法。

(2) 前記水素化シリコン化合物ガスとして、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス及び又は $\text{SiHCl}_3$  (ただし、 $n=1, 2, 3$ ) ガスが用いられることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のアモルファス膜の製造方法。

(3) 前記フッ素化ゲルマニウム化合物ガスとして、 $\text{GeF}_4$ ガス及び又は $\text{GeF}_2\text{F}_2$  ガスが用いられることを特徴とした特許請求の範囲第1項若しく

は第2項記載のアモルファス膜の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は、光エネルギーにより反応ガスを分解する光CVD法を用いたアモルファス膜の製造方法に関する。

(2) 従来技術

一般に、基板上にアモルファス半導体膜を形成する手法としてプラズマCVD法がよく知られているが、プラズマCVD法の場合、高エネルギー荷電粒子が膜を衝撃して膜に損傷を与えるおそれがあり、膜質の低下を招くという問題があるため、最近、光CVD法によるアモルファス半導体膜の製造方法が、例えば第30回応用物理学関係連合講演会講演予稿集345頁、6p-A-17、東京工業大学井上氏他による「 $\text{SiH}_4$  ガスを用いた光CVDアモルファスSiの形成」に報告されている。

すなわち、光CVD法によるアモルファス半導体膜の基本的製造方法とは、第4図に示すように、

反応室(1)の天面を光照射窓としての石英板(2)により閉塞し、石英板(2)を介して水銀ランプなどの光源(3)により反応室(1)内に紫外線を照射し、反応室(1)内に導入されたジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )等の反応ガスを前記紫外線のエネルギーにより分解して反応室(1)内の下端部に配設された支持体(4)上にアモルファスシリコン(1)等のアモルファス半導体膜を形成するものであり、斯るシラン系ガスを使用することにより水素がアモルファスシリコン膜中のダングリングボンドターミネータとして入り込み、所謂水素化アモルファスシリコン( $\text{a-Si:H}$ )膜が得られる。

一方、アモルファス半導体膜を光電変換動作する光活性層とした太陽電池に於いて、飛躍的な光電変換効率の向上を図るために、今まで光電変換に大きく寄与していなかった長波長光の有効利用が問題となっており、斯る長波長光に有効な高品質なナローバンドギャップ材料の開発が要求されている。

ナローバンドギャップ材料としては一般に水素

る損傷を受けることのない前記光OVD法による製造は実現されていない。

#### ㊦ 問題点を解決するための手段

本発明は、光エネルギーにより反応室内に導入される反応ガスを分解して、前記反応室内の支持体上にアモルファス膜を形成するアモルファス膜の製造方法であって、前記反応ガスは、シリコン元素と水素元素とを少なくとも同時に含む水素化シリコン化合物ガスと、ゲルマニウム元素とフッ素元素とを少なくとも同時に含むフッ素化ゲルマニウム化合物ガスと、を含むことにより上記問題点を解決するものである。

#### ㊦ 作 用

上述の如く、反応ガスとして水素化シリコン化合物ガスとフッ素化ゲルマニウム化合物ガスとを少なくとも含むことによって、光OVD法を用いたにも拘らず膜中にフッ素が取り込まれたアモルファスシリコンゲルマニウム膜が得られる。

#### ㊦ 実 施 例

第1図は本発明製造方法を説明するための光

化アモルファスシリコンゲルマニウム( $\text{a-SiGe:H}$ )膜が用いられているが、最近プラズマOVD法において水素及びフッ素をダングリングボンドターミネータとした水素化フッ素化アモルファスシリコンゲルマニウム( $\text{a-SiGe:H:F}$ )膜がテクニカルダイジェストオブジーンターナショナルビービエスシー-1、コウベ、ジャパン、(Technical Digest of the International PVSEC-1, Kobe, Japan) 1984年、第429頁〜第432頁に報告され、その高光電特性、高ドーピング特性及び熱的安定性の点で前記 $\text{a-SiGe:H}$ 膜に代れるものとして有望視されている。

#### ㊦ 発明が解決しようとする問題点

然し乍ら、上述の如き水素がダングリングボンドターミネータとして入り込んだ $\text{a-SiGe:H}$ 膜を $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeH}_4$ ガスを反応ガスとする光OVD法により得ることができるものの、斯る水素に加えてフッ素をダングリングボンドターミネータとした前記 $\text{a-SiGe:H:F}$ 膜の、荷電粒子によ

るOVD装置の概念図であって、反応室(1)の天面に光照射窓としての石英板(2)により閉塞し、その石英板(2)の更に上方に波長 $1849\text{Å}$ と $2537\text{Å}$ の紫外光を輻射する低圧水銀ランプの光源(3)が設けられ、斯る光源(3)から輻射された前記紫外光は石英板(2)を透過して反応室(1)内に到達する。反応室(1)内の中央には、予めガラス、セラミック、金属板或いは前記ガラスやセラミック表面に $\text{SnO}_2$ やITOに代表される透光性導電膜や金属膜がコーティングされた導電性ガラスや導電性セラミック等の膜厚サブミクロン〜数ミクロン程度の薄膜を支持するに好適な支持体(4)がヒータ(5)を内蔵した載置台(6)上に配置され、前記石英板(2)と反応空間を挟んで対峙している。前記紫外光の光エネルギーにより分解される反応ガスは斯る反応ガスを貯蔵するガスボンベ(7a)(7b)(7c)を出発し、バルブ(8a)(8b)(8c)、マスフローコントローラ(9a)(9b)(9c)を介して、所定温度例えば室温〜 $80^\circ\text{C}$ 程度に制御された水銀槽(10)を通過して増感材として作用

する水銀蒸気と共に反応室(1)内に導入される。このように水銀蒸気を利用した方法は水銀増感法と称せられ、これ自体は広く知られた技術であり紫外光を吸収しない或いは吸収率の低い分子に分解反応を起させるときに用いられる。すなわち、反応ガスは紫外光により直接分解されるのではなく、水銀蒸気が斯る紫外光を吸収して励起され高エネルギー状態となり、高エネルギー状態の水銀が反応ガス分子と衝突することによって分解反応を起すものである。

而して、本発明の特徴はフッ素及び水素をダングリングボンドターミネータとしたアモルファス膜を光OVD法により得ることにあり、そのために反応ガスは、シリコン元素と水素元素とを少なくとも同時に含む水素化シリコン化合物ガスと、ゲルマニウム元素とフッ素元素とを少なくとも同時に含むフッ素化ゲルマニウム化合物ガスと、を含んでいる。

以下に第1図に示された光OVD装置を利用して水素化フッ素化アモルファスシリコンゲルマニ

ウム( $\alpha$ -SiGe:H:F)膜を製造する具体例を記す。

先ず反応ガスとして、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の水素化シリコン化合物ガスを貯蔵した第1ガスボンベ(7a)と、 $\text{GeF}_4$ のフッ素化ゲルマニウム化合物ガスを貯蔵した第2ガスボンベ(7b)と、そして $\text{H}_2$ ガスを貯蔵した第3ガスボンベ(7c)を用意し、装置のガス供給系にセッティングする。反応室(1)内には、前記 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス、 $\text{GeF}_4$ ガス及び $\text{H}_2$ ガスを予め混合した反応ガスを、 $50^\circ\text{C}$ に温度制御された水銀槽(8)を通して毎分10cc例えば40ccの割合で導入される。各 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス、 $\text{GeF}_4$ ガス及び $\text{H}_2$ ガスの流量は $\text{GeF}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeF}_4) = 0.065$ 、 $\text{GeF}_4/(\text{GeF}_4 + \text{H}_2) = 0.1$ となるべくマスフローコントローラ(9a)(9b)(9c)で流量制御されると共に、反応室(1)内のガス圧を0.05～数Torrとし、支持体(4)をヒータ(5)からの加熱により $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度に保持する。この状態で光源(2)としての低圧水銀ランプから波長 $1849\text{\AA}$ と $2537\text{\AA}$ の共鳴線

である紫外光を照射することによってアモルファス膜を形成した。

尚、紫外光を反応室(1)に照射せしめる石英板(2)の内面に膜が付着すると、それが入射光である前記紫外光を吸収してしまうために、前記石英板(2)の内面には蒸気圧が低く、しかも紫外光を透過し得るパーフロポリエーテルが塗布されている。

斯る製造方法により形成されたアモルファス膜中にフッ素原子が取り込まれているか否かを評価すべくオージェ分析を施したところ、1原子%未満ではあるものの、フッ素原子が存在することが確認できた。

一方、 $\text{GeF}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeF}_4) = 0.065$ のガス流量比に於いて形成されたアモルファス膜をラマン分光法により測定したところ略同数のSi及びGeが存在していることが判明した。このSi及びGeの原子比、即ち $\text{Ge}/(\text{Si} + \text{Ge}) \simeq 0.5$ に基づき光学的禁止帯幅 $E_{opt}$ を理論計算により算出すると、 $E_{opt} = 1.35\text{eV}$ なる結果が得られ、この値は禁止帯幅をタックプロットにより測定し

た値と略一致した。この様にしてフッ素及び水素をダングリングボンドターミネータとしたアモルファスシリコンゲルマニウム( $\alpha$ -SiGe:H:F)が形成されていることを確認した。

第2図は $\text{GeF}_4$ 流量比( $\text{GeF}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeF}_4)$ )に対する成膜速度及び光学的禁止帯幅 $E_{opt}$ の変化を示す。この第2図から $\text{GeF}_4$ の量に比例して成膜速度が上昇し、 $E_{opt}$ が低下すること、即ち $\text{GeF}_4$ の増加に伴ってよりナローバンドな $\alpha$ -SiGe:H:Fが得られることが判る。

第3図は $\text{GeF}_4$ に代って $\text{GeH}_4$ をゲルマニウム化合物ガスとして用いた時の $\text{GeH}_4$ 流量比( $\text{GeH}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeH}_4)$ )に対する $E_{opt}$ の変化を示している。即ち、斯る $\text{GeH}_4$ を用いると、 $E_{opt}$ にして $1.35\text{eV}$ の $\alpha$ -SiGe:Hを得るためには $\text{GeH}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeH}_4)$ の比にして0.4の $\text{GeH}_4$ を用いなければならないのに対し、 $\text{GeF}_4$ に対しては $\text{GeF}_4/(\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{GeF}_4) = 0.065$ の量で良く、少ないゲルマニウム化合物ガスで多くのGe原子を膜中に取り込むことができる。

さて、前記実施例に於いては反応ガスの内水素化シリコン化合物ガスとして $\text{SiH}_2\text{H}_6$ を用いたが、一般式 $\text{SiH}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n=1, 2, 3$ )や $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ )ガスが単独或いは混合して利用可能であり、またフッ素ゲルマニウム化合物ガスとして $\text{GeF}_4$ の高次ガスである $\text{Ge}_2\text{F}_6$ ガスも使用することができる。更に前記反応ガスに $\text{B}_2\text{H}_6$ や $\text{PH}_3$ の如きP型やN型決定不純物ガスを少量添加することにより膜の高ドーピング特性と相俟って効率良く価電子制御を行ない得る。

#### (b) 発明の効果

本発明は以上の説明から明らかな如く、光エネルギーにより分解する反応ガスとして水素化シリコン化合物ガスと、フッ素化ゲルマニウム化合物ガスを少なくとも用いたので、プラズマ荷電粒子による損傷を受けることなく熱的安定性、高光電特性、更には高ドーピング特性を呈し、特にアモルファス太陽電池のナローバンドギャップ材料として優れているフッ素及び水素をダングリングバンドターミネータとしたアモルファスシリコン

ゲルマニウムを得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明製造方法に用いられる光CVD装置の概念図、第2図は本発明製造方法の $\text{GeF}_4$ 流量比に対する成膜速度及び光学的禁止帯幅の依存性を示す特性図、第3図は従来方法の $\text{GeH}_4$ 流量比に対する光学的禁止帯幅の依存性を示す特性図、第4図は光CVD法の原理を説明するための模式図、を夫々示している。

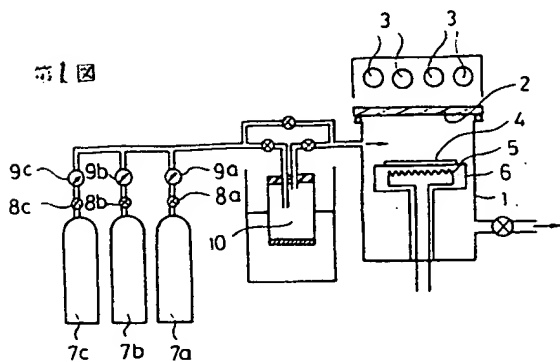
(1)…反応室、(2)…石英板、(3)…光源、

(4)…支持体。

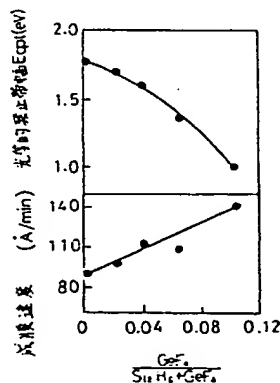
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野 静夫

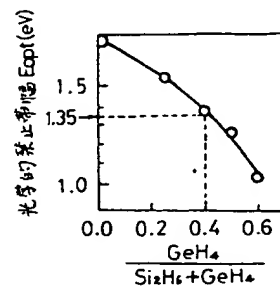
第1図



第2図



第3図



第4図

